

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62227050 A**

(43) Date of publication of application: **06.10.87**

(51) Int. Cl. **C22C 5/06**
B41M 5/26
G11B 7/24

(21) Application number: **61068347**

(22) Date of filing: **28.03.86**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **KANEKO TOSHITERU**
IKUTA ISAO
KATO YOSHIMI
MINEMURA TETSUO
ANDO HISASHI

(54) MATERIAL FOR OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a material applicable to media of information recording, etc., by preparing an alloy composed principally of silver and containing specific amounts of zinc, tin, lead, bismuth, and germanium.

CONSTITUTION: The alloy composed principally of silver and containing, by weight, 30W46% zinc and 0.5W10% of at least one element among tin, lead, bismuth, and germanium is prepared. In this alloy, the crystalline structure at the primary temp. (high temp.) higher than room temp. is dissimilar, in solid state, to that at the

temp. (low temp.) lower than the primary temp., and so, on application of rapid cooling from the above high temp., this alloy can obtain a crystalline structure different from that at the above low temp. obtained without recourse to rapid cooling. As a result, by application of heating and cooling in the solid state, this material has at least two kinds of spectral reflectance at one temp. and is capable of reversibly changing spectral reflectance, so that recording sensitivity of recording media of optical disk can be remarkably improved.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-227050

⑨ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月6日

C 22 C 5/06
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

Z-8417-4K
7447-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体用材料

⑮ 特 願 昭61-68347

⑯ 出 願 昭61(1986)3月28日

⑰ 発 明 者	金 子 寿 輝	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	生 田 勲	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	加 藤 義 美	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	峯 村 哲 郎	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	安 藤 寿	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 出 願 人	株式会社日立製作所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 小川 勝男	外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体用材料

2. 特許請求の範囲

1. 銀を主成分とし、重量で亜鉛30～46%及び、スズ、鉛、ビスマス、ゲルマニウムの少なくとも1つを0.5～10%含む合金よりなることを特徴とする光記録媒体用材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な分光反射率可変合金及び記録材料に係り、特に光・熱エネルギーが与えられることにより合金の結晶構造の変化にともなう分光反射率変化を利用した情報記録、表示、センサ等の媒体に使用可能な合金に関する。

〔従来の技術〕

近年、情報記録の高密度化、デジタル化が進むにつれて種々の情報記録再生方式の開発が進められている。特にレーザーの光エネルギーを情報の記録、消去、再生に利用した光ディスクは工業レ

ベル80、1983(光ディスクと材料)に記載されているように磁気ディスクに比べ、高い記録密度が可能であり、今後の情報記録の有力な方式である。一方記録可能な方式には追記型と書き換え可能型の大きく2つに分けられる。前者は1回の書き込みのみが可能であり、消去はできない、追記型の記録方法はレーザー光により記録部分の媒体を破壊あるいは成形して凹凸をつけ、再生には凹凸部分でのレーザー光の干渉による光反射量の変化を利用する。

書き換え可能型の記録媒体としては光磁気材料が主流である。この方法は光エネルギーを利用してキャリール点あるいは補償温度付近で媒体の局部的な磁気異方性を反転させ記録し、その部分での偏光入射光の磁気フアラデー効果及び磁気カー効果による偏光面の回転量にて再生する。しかし現在のところ偏光面の回転量の大きな材料がなく、多層膜化などの種々の工夫をしてもS/N、C/Nなどの出力レベルが小さいという大きな問題がある。もう1つの書き換え可能型方式として記録媒

体の非晶質と結晶質の可逆的相変化による反射率変化を利用したものがある。例えばNational Technical Report Vol. 29 第5 (1983) に記載のTeOxに少量のGeおよびSnを添加した合金がある。しかし、この方式は非晶質相の結晶化温度が低く、常温における相の不安定さがディスクの信頼性に結びつく大きな問題点である。

一方、色調変化を利用したものとして、(30~50)wt%Zn-残Agよりなる合金で2つの異なる結晶状態の相変化に伴う色調変化によって情報の記録、再生、消去するものがある。この合金を用いた方式における2つの異なる結晶状態である β' 相と λ 相はそれぞれの色調がピンク色と銀白色であり、この両者は、近赤外領域の波長である半導体レーザ波長において、10%以上の反射率差があり、上記光磁気記録方式と比較すると大きなS/N比が期待できる。一方、記録、消去状態とも結晶状態であるために安定であり、上記TeOx材料と比較すると、記録状態の安定性は優れている。第4図には一定出力のレーザ光を薄

膜状記録媒体に照射した時、種々の熱伝導率を持つ記録媒体の昇温状態のシミュレーションを示す。図中1:1の熱伝導率を1とした時、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6の熱伝導率は0.5、0.33、0.25、0.1、0.01である。熱伝導率が小さい程レーザ照射時の温度上昇が迅速であり、記録に必要な温度に到達するまでの時間が短くてすみ、従って記録感度が高くなることがわかる。一方、上記Ag-Zn合金の熱伝導率は0.3 cal/cm²・sec程度であり、上記TeOxが0.02、光磁気記録方式の代表的組成であるGdFe材料が極度であるのに比較すると高い値であり、従って光記録媒体としての記録特性が悪かった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、同一温度で部分的に異なった分光反射率を保持することができ、かつ低熱伝導性である分光反射率可変合金及び記録材料を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は銀(Ag)を主成分として、重量で亜

鉛(Zn)30~46%及び、カリウム(Ga)、インジウム(In)、スズ(Sn)の1つ又はそれ以上の元素を重量で0.5~8.0%含む合金か、又は、銀を主成分とし、重量で亜鉛30~46%及び鉛を0.5~1.0%含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金にある。

即ち、本発明は固体状態で室温より高い第1の温度(高温)及び、第1の温度より低い温度(低温)で異なった結晶構造を有する合金において、該合金は前記高温からの急冷によつて前記低温における非急冷による結晶構造と異なる結晶構造を有することを特徴とする分光反射率可変合金にある。

本発明合金は固相状態での加熱冷却処理により、同一温度で少なくとも2種の分光反射率を有し、可逆的に分光反射率を変えることのできるものである。すなわち本発明に係る合金は固相状態で少なくとも2つの温度領域で結晶構造の異なった相を有し、それらの内、高温相を急冷した状態と非急冷の標準状態の低温相状態とで分光反射率が異

なり、高温相温度領域での加熱急冷と低温相温度領域での加熱冷却により分光反射率が可逆的に変化するものである。

本発明合金の可逆的反射率の変化についてその原理を第2図を用いて説明する。第2図(a)はAg-Zn二元系合金の平衡状態図を示すものであり、情報としての信号、文字、図形等を記録及び消去する原理を第2図(b)によつて説明する。図中の〔I〕組成の合金を例にとる。この合金は平衡状態では λ 相である。この相の色は銀白色であり、分光反射率においてもそれに対応した曲線が得られる。この合金を高温相である β 相安定温度領域(T_1)まで加熱後急冷すると β 相が過冷し、しかも規則化した結晶構造を持つ β' 相となる。この過冷状態の合金の色調はピンク色となり、分光反射率も λ 相状態とは大きく異なる。この合金を λ 相安定温度領域(T_0 以下)で加熱する(T_1)と β' は λ 相に変態し、それに伴い合金の色調もピンク色から銀白色へ可逆的に変化し分光反射率も元に戻る。以後、この過程を繰返すこ

とができる。本発明は以上の色調変化を情報の記録、再生、消去に適用している。

記録媒体において以上のような熱処理はレーザー光を照射することによつて行なうが、その他の光記録媒体よりも熱伝導率が高いAg-Zn系合金では、レーザー照射による熱が周囲に拡散し記録感度が悪くなる。従つて上記Ag-Zn合金の低熱伝導化が記録感度向上に大きな効果がある。そこでAg-Zn合金の熱伝導率を低下させるために第3元素の添加を検討した。第3元素の添加には①母相中に低熱伝導性の第3元素を微細に析出分散させる。②第3元素を母相に固溶させ、熱伝導率を低下させる。の2つの方法がある。①の方法ではそれ自体の熱伝導率の低い元素ならどれでも添加できるが、照射するレーザーのスポット径(約1μm)より微細に分散させるように薄膜中の分散度を制御する必要がある。②の方法は第3元素を添加しても単一相であるため分散度を考慮する必要がなく、①の分散型と比較して薄膜作製が容易であり、均一な特性の薄膜が得られる。一

と化合物を生成せず単独で析出分散する必要がある。これは第3添加元素が銀、または亜鉛と化合物を生成し、母相のAg-Zn合金が色調変化を示す所定の組成からずれてしまう可能性があるためである。以上のような低熱伝導率で銀、亜鉛と反応しない元素としてPb、Ge、Biが適当であることがわかった。従つて上記の第3元素を添加したAg-Zn合金を記録層として用いることによつて、記録材料の熱伝導率を下げ、光記録媒体の記録特性を向上させる効果がある。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

1. 第1図に本発明材料を用いた光記録媒体の膜構成を示す。透明基板41に光(熱吸収層)42をつけ、その下に上記光記録材料43を積層し、更に保護層44を設け、このような膜構成の光記録媒体に透明基板側から絞り込んだレーザー光45を照射することによつて情報を記録する。第5図は上記膜構成の光記録媒体の記録特性に及ぼす固溶型添加元素の影響すなわち、各記録材料にかけ

方、母相に固溶するような元素しか添加できないため、添加元素を制限される。まず②の方法としてAg-35wt%Zn合金に固溶する元素を探索した結果、Au、Cu、Cd、Ga、In、Sn、Mgの7元素だけが1wt%以上固溶し、その他の元素は1wt%未満しか固溶しないことがわかった。そこでこれらの元素を単独にAg-35wt%Znに添加し、それぞれの組成における熱伝導率を測定してその結果を第3図に示す。AuまたはCuを添加することによつて熱伝導率は増大する。又Cd、Mgを添加してもあまり変化は見られない。一方In、Sn、Gaを添加すると熱伝導率は添加量とともに低下する。特にGaは少量でも熱伝導率を低下させる効果があることがわかった。従つて上記固溶型元素を添加して、単相の状態では記録材料の熱伝導率を低下させ、光記録媒体の記録特性を向上させる効果がある。次に①の方法としてはそれ自体の熱伝導率の低い元素の添加が最も効果的である。更にこの分散型の添加元素は、その他の構成元素である銀、亜鉛

るレーザーパワーと記録開始時間との関係を示す。第3元素無添加のAg-35wt%Zn合金は図中51に示すような特性を示すのに対して、Ag-35%Zn-1Ga(図中52)、Ag-35%Zn-2Ga(図中55)、Ag-35%Zn-3%In、(図中53)、Ag-35%Zn-3%Sn(図中54)はそれぞれ51に対して記録開始時間が短時間側へ来ており、記録特性が向上していることを示している。更にそれぞれの記録開始時間は用いている記録材料の熱伝導率と良く対応しており、低熱伝導率の材料程、記録開始時間は短縮されており、記録特性が向上している。

2. 第6図は記録特性に及ぼす分散型添加元素の影響を示す。図中61は第3元素無添加のAg-35%Zn合金の種々のレーザーパワーにおける記録開始時間である。一方分散型元素を添加したAg-35%Zn-4%Ge(図中62)、Ag-35%Zn-4%Pb(図中63)、Ag-35%Zn-4%Bi(図中64)はそれぞれ61に対して記録開始温度が短時間側へシフトし

ており、第3元素の添加によつて記録特性が向上していることを示している。更にそれぞれの記録開始時間は、用いている記録材料の熱伝導率と良く対応している。分散型元素を光記録合金中へ添加して、記録媒体の熱伝導率を下げるためには、上記分散型添加元素を、照射するレーザのスポット径、すなわち約1 μm よりも微細に分散させる必要がある。これを實現するためにはスパッタリング蒸着法が最適である。上記スパッタリング蒸着法によつて作製した薄膜の結晶粒径は約0.1 μm であり、従つて分散型元素も同様に細い分散度で分散させることができる。このスパッタリング法において、第3元素を添加した合金ターゲットを用いることにより良好なスパッタリングを行なうことができるが、上記合金ターゲットを用いるのではなく、Ag-Zn二元系合金のターゲット上に添加したい第3元素のチップを均一に配置し、これをスパッタリング蒸着用ターゲットとして用いても良好な結果が得られる。

3. 第7図はAg-35Wt % Zn合金に合金元

素としてSの添加量は3.5%未満が望ましい。第9図はAg-35% Zn合金に第3元素としてSnを添加した時の波長830 nmでの反射率を示しており、91は記録時、92は消去時の反射率である。93は記録、消去時の反射率差(4R)を示す。Snの添加量とともに反射率差は減少するが、5%の添加量までは反射率差は10%以上であり、光ディスクとして十分なS/N比が得られる。さらにSnの添加量の増加とともに記録時、消去時ともに反射率を低下させることができる。反射率が低下すれば、相対的にレーザ光の吸収率が増加する。例えばSnを3%添加することによつて反射率は約20%減少し、吸収率を20%増加させることができ、従つて記録媒体としての記録感度を向上させることができる。

5. 第10図はAg-35% Zn-Ga合金のX線回折パターンを示す。101は1.5%、102、103は2% Gaを添加した時の図であり、102は記録直後、103は記録から10日間経過した時のX線回折パターンである。101、102は

素として種々の量のインジウムを添加した時のX線回折パターンで、71は1%、72は2.5%、73は3.5%添加した時を示す。71、72では β' 相(Ag-35% Zn合金)のピークしか見られず、従つて単相であるが、73で示すように3.5%添加すると未知の第2相が析出し始めており、単相ではなくなつてしまう。単相に比較すると、2相となると、S/N比が低下や信号のパラツキの原因となるため、なるべく単相の方が望ましい。従つてInの添加量は3.5%未満が望ましい。4. 第8図はAg-35% Zn合金に合金元素として種々の量のSnを添加した時のX線回折パターンで、81は1%、82は2.5%、83は3.5%添加した時を示す。81、82では β' 相(Ag-35% Zn合金)のピークしか見られず、従つて単相であるが、83で示すように3.5%添加すると未知の第2相が析出し始めており、単相ではなくなつてしまう。2相組織になると、単相に比較してS/N比の低下や信号のパラツキの原因となるため、なるべく単相の方が望ましい。従

明らかに単相であるが、103では記録相とともに消去時の相も現われており、Gaを2%添加すると、記録信号が不安定になることがわかつた。また1.5%添加時には、このような経時変化は見られなかつた。したがつてGaの添加量は1.5%程度までが良いと思われる。

6. 実施例1に示す固溶型添加元素と実施例2に示す分散型添加元素を適当に複合添加することにより、それぞれの寄与でAg-Zn合金の熱伝導率を低下させることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、結晶-結晶間相転移により色もしくは分光反射率を可逆的に変えることができ、記録、消去時とも反射率が従来より20%良く吸収するために照射されたレーザを効率的に吸収し、熱伝導率が従来の2/3になるため、吸収したレーザ光の光または熱エネルギーを散失させることなく、効率的に記録媒体の温度を上昇させることができるために、光ディスクにおける記録媒体の記録感度を顕著に向上させる効果がある。

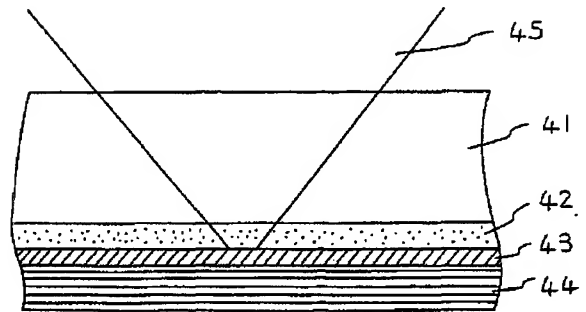
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施において用いた代表的な膜構成説明図、第2図(a)はAg-Zn二元系平衡状態図及び第2図(b)は本発明合金の加熱急冷過程による記録及び消去の原理図、第3図はAg-35wt%Zn合金に各固溶型元素を添加した時の熱伝導率線図、第4図は種々の熱伝導率を持つ材料のそれぞれの昇温特性図、第5図はAg-35%Zn合金に種々の固溶型元素を添加した時の記録感度線図、第6図はAg-35%Zn合金に種々の析出型元素を添加した時の記録感度線図、第7図はAg-35%Zn-In合金のX線回折パターン図、第8図はAg-35%Zn-Sn合金のX線回折パターン図、第9図はAg-35%Zn-Sn合金の記録、消去時のそれぞれの反射率と反射率差を示す線図、第10図はAg-35%Zn-Ga合金のX線回折パターン図である。

41…基板、42…熱吸収層、43…記録層、
44…保護層、45…レーザー光。

代理人 弁理士 小川勝男

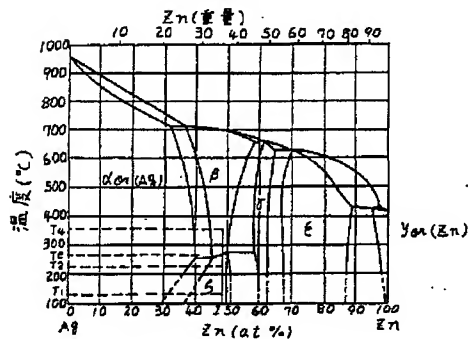
第1図



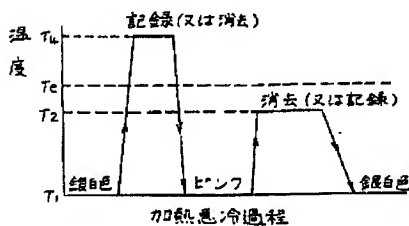
41 --- 基板
42 --- 熱吸収層
43 --- 記録層
44 --- 保護層
45 --- レーザ光

第2図

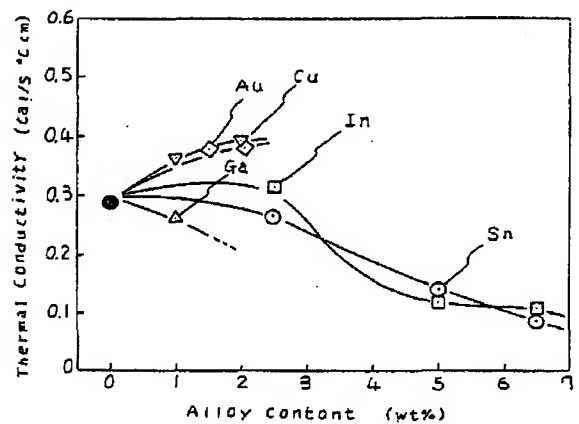
(a)



(b)

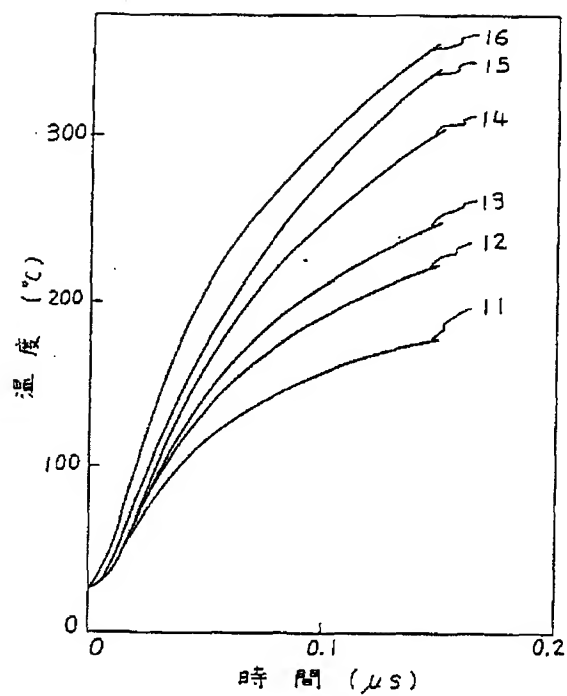


第3図

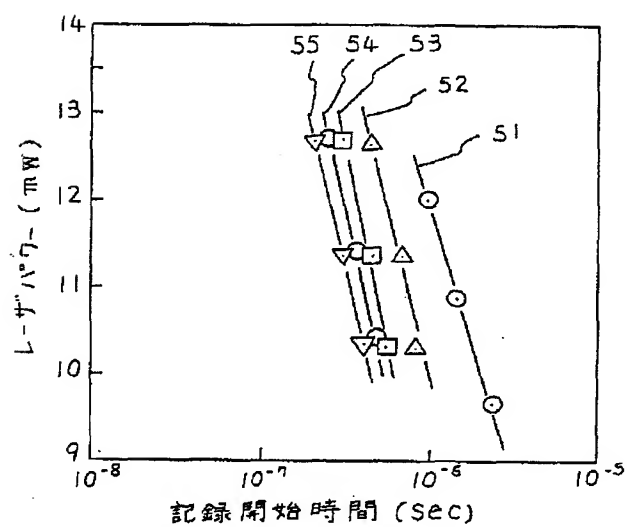


Ag-35%Zn-X合金の熱伝導率に及ぼす
添加元素(X)の影響

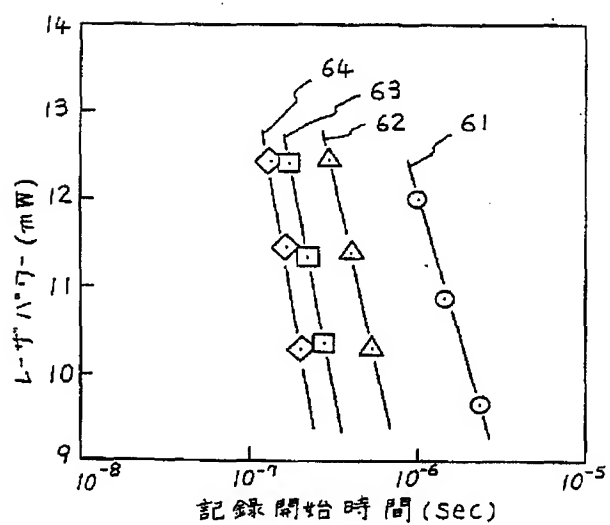
第 4 図



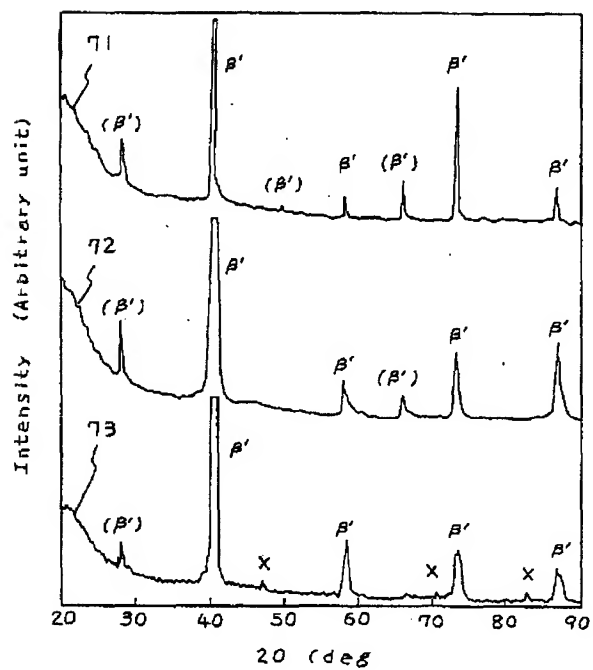
第 5 図



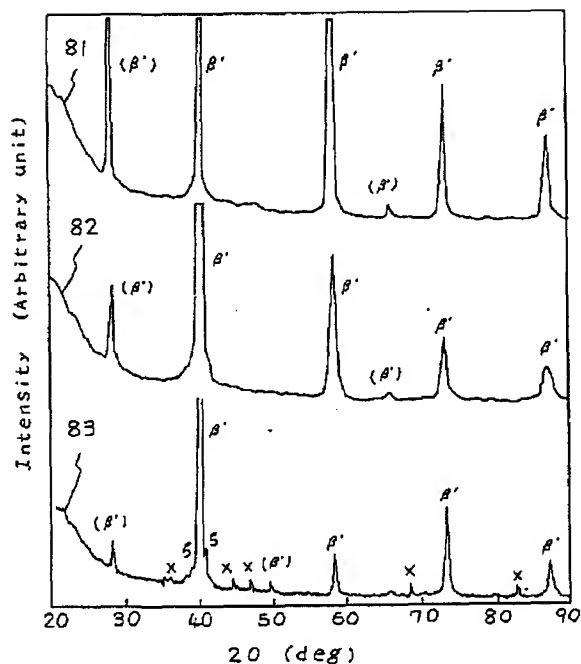
第 6 図



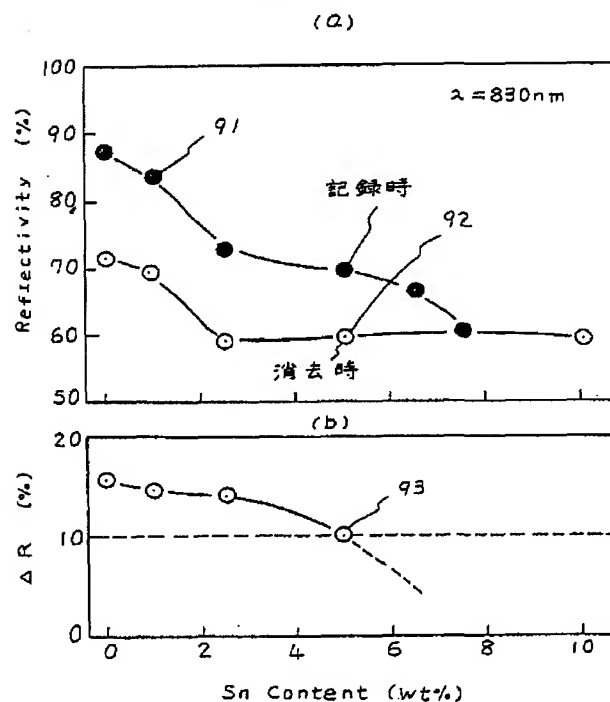
第 7 図



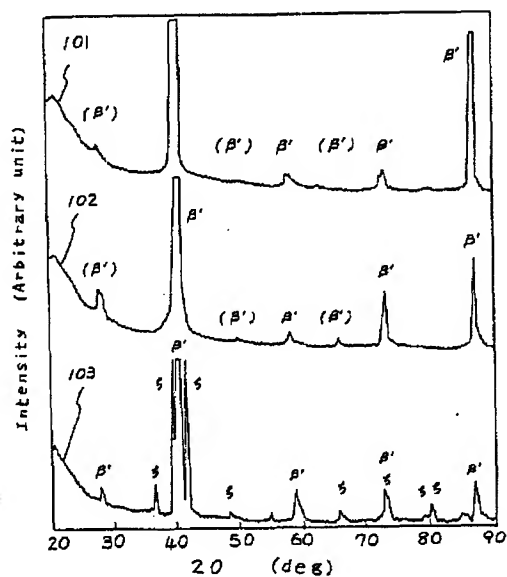
第 8 図



第 9 図



第 10 図



101 --- Ag-35Zn-1In合金のX線回折パターン
 102 --- Ag-35Zn-2.5In合金のX線回折パターン
 103 --- Ag-35Zn-3.5In合金のX線回折パターン